

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-126599

(43)Date of publication of application : 09.05.2000

(51)Int.Cl.

B01J 27/02
B01J 23/28
B01J 23/30
B01J 23/31
B01J 23/32
B01J 23/652
B01J 23/656
B01J 23/68
B01J 23/88
B01J 27/186
C07C253/24
C07C255/08
// C07B 61/00

(21)Application number : 10-298154

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.10.1998

(72)Inventor : HINAKO HIDENORI
ISHIDA HIROSHI

(54) CATALYST AND PRODUCTION OF UNSATURATED NITRILE USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the yield of an unsaturated nitrile by a process in which a catalyst to be used for the production of the nitrile by the gas phase catalytic ammoxidation of propane or isobutane is supported on silica of an wt.% within a specified range and contains specified components other than silica.

SOLUTION: An unsaturated nitrile is produced by a process in which propane or isobutane is brought into gas phase contact by a catalyst, which is supported on 20-60 wt.% silica, by the composition of a component comprising $\text{Mo}_1\text{V}_p\text{XgNb}_r\text{SntOm}$, excluding silica. In the formula, X is Te and Sb; Z is one or more elements selected from Ti, W, Cr, Ta, Zr, Y, Y, La, and others and alkaline earth metals; p, q, r, s, t, and n each represent an atomic ratio per mole atom, $0.1 \leq p \leq 0.6$, $0.01 \leq q \leq 0.6$, $0.001 \leq s \leq 0.3$, $0 \leq t \leq 1$, n is the atomic ration of oxygen determined by the oxidation number of a constituent metal element.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-126599

(P2000-126599A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000. 5. 9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)		
B 0 1 J	27/02	B 0 1 J	27/02	Z	4 G 0 6 9
	23/28		23/28	Z	4 H 0 0 6
	23/30		23/30	Z	4 H 0 3 9
	23/31		23/31	Z	
	23/32		23/32	Z	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-298154

(22) 出願日 平成10年10月20日 (1998. 10. 20)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(72) 発明者 日名子 英範

岡山県倉敷市潮通 3 丁目 13 番 1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 石田 浩

岡山県倉敷市潮通 3 丁目 13 番 1 旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒およびこれを用いた不飽和ニトリルの製造法

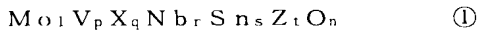
(57) 【要約】

【課題】 プロパンまたはイソブタンをアンモニアおよび酸素と気相接触させるアンモ酸化反応によって不飽和ニトリルを製造する際に用いる、シリカに担持された強度の大きい触媒で、且つ不飽和ニトリルの収率の大きい触媒を、複雑な触媒製造工程を経ることなしに提供する。

【解決手段】 20～60重量%のシリカに担持され、且つシリカ以外の成分にMo、V、Nb、Sn、Te及び／又はSbを含むプロパンまたはイソブタンのアンモ酸化用触媒およびその触媒を用いる不飽和ニトリルの製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プロパンまたはイソブタンを気相接触アンモ酸化させて、不飽和ニトリルを製造するために用いる触媒であって、20～60重量%のシリカに担持され、且つシリカ以外の成分組成が下記式①で示されることを特徴とする触媒。



(式中、XはTe及び／又はSbであり、ZはTi、W、Cr、Ta、Zr、Y、Yb、La、Ce、Bi、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Pb、P、Pr、Nd、Sm、Gd、Pm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Luおよびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種以上の元素であり、p、q、r、s、tおよびnはMo 1原子当たりの原子比を表し、 $0.1 \leq p \leq 0.6$ 、 $0.01 \leq q \leq 0.6$ 、 $0.01 \leq r \leq 0.6$ 、 $0.001 \leq s \leq 0.3$ 、 $0 \leq t \leq 1$ 、そして、nは構成金属元素の酸化数によって決まる酸素の原子比である。)

【請求項 2】 20～60重量%のシリカに担持され、且つシリカ以外の成分組成が式①で示される触媒が、該触媒の成分を含有する原料調合液を噴霧乾燥して得られる乾燥粉体を実質的に酸素を含まないガス雰囲気下、500℃～700℃で焼成されて製造されることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】 原料調合液が、ジカルボン酸／ニオブのモル比が1～8であるニオブ原料液を用いて製造されることを特徴とする請求項 2 に記載の触媒。

【請求項 4】 原料調合液が、2価のスズを含有するスズ化合物を用いて製造されることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の触媒。

【請求項 5】 請求項 1、2、3 又は 4 に記載の触媒の存在下、プロパンまたはイソブタンを気相接触アンモ酸化させて不飽和ニトリルを製造することを特徴とする不飽和ニトリルの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロパンまたはイソブタンの気相接触アンモ酸化に用いる触媒、および該触媒を用いる不飽和ニトリルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、プロピレンまたはイソブチレンに替わって、プロパンまたはイソブタンをアンモニアおよび酸素と気相接触させるアンモ酸化反応によって、不飽和ニトリルを製造する方法が注目されている。例えば、Mo-V-Nb-Te を含む触媒が特開平 2-257 号公報、特開平 5-148212 号公報、特開平 5-208136 号公報、特開平 6-227819 号公報、特開平 6-285372 号公報、特開平 7-144132 号公報、特開平 7-289907 号公報、特開平 7-23

2071 号公報、特開平 8-57319 号公報、特開平 8-141401 号公報、特開平 10-28862 号公報などに開示されている。これらの中で、特開平 7-144132 号公報、特開平 7-289907 号公報、特開平 8-57319 号公報、特開平 8-141401 号公報、特開平 10-28862 号公報においては、シリカに担持した触媒が開示されている。また、特開平 5-148212 号公報には、Mo-V-Nb-Te-Sn からなる触媒が開示されているが、シリカに担持された触媒ではない。該触媒は空气中で焼成されて製造されており、不飽和ニトリルの収率は非常に低い。

【0003】 Mo-V-Sb-Nb を含む触媒が特開平 5-213848 号公報、特開平 9-157241 号公報、特開平 10-28862 号公報等々に開示されている。これらの中で特開平 10-28862 号公報においてはシリカに担持した触媒が開示されている。ところで、プロパンまたはイソブタンの気相接触アンモ酸化反応は、発熱量の大きな反応である。それゆえ、蓄熱を避け温度分布を均一に保つには流動床反応方式が好ましい。流動床反応に用いるために触媒強度を付与すべくシリカに担持した触媒とすることが必要となる。

【0004】 しかしながら、特開平 7-144132 号公報、特開平 7-289907 号公報、特開平 8-57319 号公報および特開平 8-141401 号公報に開示されている様に、触媒原料調合工程—乾燥工程—焼成工程を経て得られたシリカに担持した触媒では収率が低下するという問題があった。特開平 8-141401 号公報、特開平 7-144132 号公報において、触媒強度を有するためには20重量%以上のシリカに担持することを教示しているが、強度を高めるために20重量%シリカに担持した触媒では、不飽和ニトリルの収率の低下が著しい。

【0005】 特開平 8-57319 号公報および特開平 8-141401 号公報においては、シリカに担持された触媒での収率を向上させるために、焼成工程を経て得られた触媒をシュウ酸水溶液による洗浄工程を行い、濾過工程を経て、再度焼成するという方法が開示されている。この方法は、触媒製造工程そのものが複雑となるうえ、洗浄されて溶出した金属成分を含む大量の廃シュウ酸水溶液を処理する工程も必要となるという問題がある。また、洗浄して得られた触媒は、表面積の増大に伴い活性が著しく増大するため反応器での発熱が大きく、除熱を行うためのプロセス上の工夫を必要とする。

【0006】 特開平 10-28862 号公報においては、金属成分の含浸を行い、乾燥工程を経て、再度焼成する方法も開示されている。開示されている触媒はシリカの含有量が低く強度が弱いという、この方法も触媒製造工程が複雑となるという問題がある。また大量の触媒に均一に含浸させるのは容易ではないため、触媒の品質管理が難しいという問題もある。Mo-V-Nb-Te を

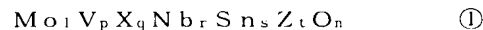
含む酸化物触媒系において、強度が大きく、且つ不飽和ニトリル収率の大きい触媒を、複雑な触媒製造工程を経ることなしに製造することが望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、プロパンまたはイソブタンをアンモニアおよび酸素と気相接触させるアンモ酸化反応によって不飽和ニトリルを製造する際に用いる、シリカに担持された強度の大きい触媒で、且つ不飽和ニトリルの収率の大きい触媒を、複雑な触媒製造工程を経ることなしに提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、プロパンまたはイソブタンを気相接触アンモ酸化させて不飽和ニトリルを製造するための触媒を鋭意検討した結果、シリカに担持した触媒において、Mo、V、Nb、Te及び／又はSbに更にSnを含有させると、不飽和ニトリルの収率が著しく向上することを見だし、本発明をなすに至った。即ち、本発明は、(1) プロパンまたはイソブタンを気相接触アンモ酸化させて、不飽和ニトリルを製造するために用いる触媒であって、20～60重量%のシリカに担持され、且つシリカ以外の成分組成が下記式①で示されることを特徴とする触媒、



(式中、XはTe及び／又はSbであり、ZはTi、W、Cr、Ta、Zr、Y、Yb、La、Ce、Bi、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Pb、P、Pr、Nd、Sm、Gd、Pm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Luおよびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種以上の元素であり、p、q、r、s、tおよびnはMo 1原子当たりの原子比を表し、 $0.1 \leq p \leq 0.6$ 、 $0.01 \leq q \leq 0.6$ 、 $0.01 \leq r \leq 0.6$ 、 $0.001 \leq s \leq 0.3$ 、 $0 \leq t \leq 1$ 、そして、nは構成金属元素の酸化数によって決まる酸素の原子比である。)

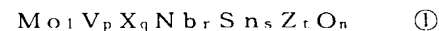
【0009】(2) 20～60重量%のシリカに担持され、且つシリカ以外の成分組成が式①で示される触媒が、該触媒の成分を含有する原料調合液を噴霧乾燥して得られる乾燥粉体を実質的に酸素を含まないガス雰囲気下、500℃～700℃で焼成されて製造されることを特徴とする(1)に記載の触媒、(3) 原料調合液が、ジカルボン酸／ニオブのモル比が1～8であるニオブ原料液を用いて製造されることを特徴とする(2)に記載の触媒、(4) 原料調合液が、2価のスズを含有するスズ化合物を用いて製造されることを特徴とする

(2)又は(3)に記載の触媒、(5) (1)、

(2)、(3)又は(4)に記載の触媒の存在下、プロパンまたはイソブタンを気相接触アンモ酸化させて不飽和ニトリルを製造することを特徴とする不飽和ニトリルの製造方法、に関する。

【0010】本発明は、Mo、V、Nb、Te及び／又はSbに更にSnを含有させた触媒において、該触媒をシリカに担持させない場合には、Snを含有させることによる不飽和ニトリル収率の向上効果が小さいものの、触媒強度を高めるために20重量%以上のシリカに担持させた触媒においては、Snを含有させることによって不飽和ニトリルの収率が著しく向上することを見出したことに基づくものである。即ち、本発明は、Snを含有させることで、触媒強度が大きく、且つ収率の大きい触媒を、複雑な触媒製造工程を経ることなしに得ることができるという効果を有するものである。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の触媒は、プロパンまたはイソブタンを気相接触アンモ酸化させて、不飽和ニトリルを製造するために用いる触媒であって、20～60重量%のシリカに担持され、且つシリカ以外の成分組成が下記式①で示されることを特徴とする触媒である。



(式中、XはTeおよびSbから選択される少なくとも1種類以上の元素であり、ZはTi、W、Cr、Ta、Zr、Y、Yb、La、Ce、Bi、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Pb、P、Pr、Nd、Sm、Gd、Pm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Luおよびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種以上の元素であり、p、q、r、s、tおよびnはMo 1原子当たりの原子比を表し、 $0.1 \leq p \leq 0.6$ 、 $0.01 \leq q \leq 0.6$ 、 $0.01 \leq r \leq 0.6$ 、 $0.001 \leq s \leq 0.3$ 、 $0 \leq t \leq 1$ 、そしてnは構成金属元素の酸化数によって決まる酸素の原子比である。)

本発明において、pは $0.1 \leq p \leq 0.6$ 、好ましくは $0.15 \leq p \leq 0.5$ 、特に好ましくは $0.2 \leq p \leq 0.4$ であり、qは $0.01 \leq q \leq 0.6$ 、好ましくは $0.05 \leq q \leq 0.4$ 、特に好ましくは $0.1 \leq q \leq 0.3$ であり、rは $0.01 \leq r \leq 0.6$ 、好ましくは $0.02 \leq r \leq 0.4$ 、特に好ましくは $0.03 \leq r \leq 0.3$ であり、sは $0.001 \leq s \leq 0.3$ 、好ましくは $0.01 \leq s \leq 0.2$ 、特に好ましくは $0.02 \leq s \leq 0.08$ である。sが $s < 0.001$ 若しくは $s > 0.3$ であると、不飽和ニトリルの収率が低くなる。

【0012】本発明において、担体として用いられるシリカ量(シリカ重量%)は、上記①式の酸化物の重量をW₁、シリカの重量をW₂として、下記②式で定義される。W₁は、仕込み組成と仕込み金属成分の酸化数に基づいて算出された重量である。W₂は、仕込み組成に基づいて算出された重量である。

$$\text{シリカ重量\%} = 100 \times W_2 / (W_1 + W_2) \quad \text{②}$$

本発明の触媒は、20～60重量%、好ましくは25重量%～40重量%のシリカに担持されている。20重量

%未満では強度が小さく、60重量%以上では強度は大きいものの、不飽和ニトリルの収率が低い。

【0013】本発明の触媒を製造するための成分金属の原料は下記の化合物を用いることができる。モリブデンの原料はヘプタモリブデン酸アンモニウムを、バナジウムの原料はメタバナジン酸アンモニウム、五酸化バナジウムを、テルルの原料はテルル酸を、アンチモンの原料はアンチモン酸化物を、そして、ニオブの原料はニオブ酸を好適に用いることができる。

【0014】スズの原料としては、2価のスズ化合物でも4価のスズ化合物でも用いることができ、例えば酸化スズ(II)、水酸化第一スズ(II)、水酸化第二スズ(II)、シュウ酸スズ(II)、ハロゲン化スズ(II)、硝酸スズ(II)、酸化スズ(IV)、スズ酸(IV)、スズ酸塩(IV)、酸化スズ(IV)、ハロゲン化スズ(IV)、硝酸スズ(IV)、有機スズ化合物(IV)等を挙げることができる。その中でも2価のスズ化合物、例えば酸化スズ(II)、水酸化第一スズ(II)、シュウ酸スズ(II)、硝酸スズ(II)が好ましく、特に好ましくは酸化スズ(II)、水酸化第一スズ(II)である。

【0015】Ta、W、Cr、Ti、Zr、Y、Yb、La、Ce、Bi、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Pb、P、Pr、Nd、Sm、Gd、Pm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Luおよびアルカリ土類金属の原料としては、これらの金属の硝酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩、水酸化物、酸化物、アンモニウム塩、炭酸塩等を用いることができる。シリカの原料はシリカゾルを好適に用いることができる。アルカリ金属イオンで安定化したシリカゾルよりもアンモニウムイオンで安定化したゾルを用いることが好ましい。

【0016】本発明の触媒は下記の原料調合、乾燥および焼成の3つの工程を経て製造することができる。

(原料調合工程)ヘプタモリブデン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウムおよびテルル酸を水に溶解して混合液(A)を調製する。アンチモンを用いる場合は、メタバナジン酸アンモニウムの水溶液に酸化アンチモン粉末を分散したスラリーをリフラックス条件下に加熱して得た液に、ヘプタモリブデン酸アンモニウムを添加し、場合に応じて、さらにテルル酸を添加して混合液(A')を調製する。

【0017】ニオブ酸とジカルボン酸を水またはアンモニア水に溶解してニオブ原料液を調製する。ジカルボン酸としてはシュウ酸が好ましい。ニオブ原料液のシュウ酸/ニオブのモル比は1~8、好ましくは2~4であり、特に好ましくは2~3である。そして、(NH₃+NH₄⁺)/ニオブのモル比は2以下、好ましくは、1以下である。不溶のニオブ酸がある場合には、濾過等によって不溶分を分離除去しておくことが好ましい。

【0018】スズとして酸化スズ(II)を用いる場合、酸化スズ(II)を水に分散させて、混合液(B)を調製する。酸化スズ(II)は予め、十分に粉碎しておき、さらに水中で充分分散させておくことが好ましい。Ta、W、Cr、Ti、Zr、Y、Yb、La、Ce、Bi、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Pb、P、Pr、Nd、Sm、Gd、Pm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Luおよびアルカリ土類金属を用いる場合は、これらの金属の硝酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩、水酸化物、酸化物、アンモニウム塩、炭酸塩等を水に溶解及び/又は分散して混合液(C)を調製する。

【0019】混合液(A)または混合液(A')に、ニオブ原料液、混合液(C)を順次添加しする。混合液(B)、シリカゾルを、上記調合順序のいずれかのステップにおいて添加して原料調合液を得ることができる。(乾燥工程)原料調合工程で得られた調合液を噴霧乾燥して、乾燥粉体を得ることができる。噴霧化は、遠心方式、二流体ノズル方式または高圧ノズル方式を採用して行うことができる。乾燥熱源は、スチーム、電気ヒーター等によって加熱された空気を用いることができる。熱風の乾燥器入口温度は150~300℃が好ましい。噴霧乾燥は、簡便には、100~300℃に加熱された鉄板上へ原料調合液を噴霧することによって行うこともできる。

【0020】(焼成工程)乾燥工程で得られた乾燥粉体を焼成することによって触媒を得ることができる。焼成は実質的に酸素を含まない窒素等の不活性ガス雰囲気下、好ましくは、不活性ガスを流通させながら、500~700℃、好ましくは、550~650℃の条件下に実施することができる。本発明において実質的に酸素を含まないとは、酸素濃度が、ガスクロマトグラフィーまたは微量酸素分析計で測定して1000ppm以下であることをいう。焼成時間は0.5~5時間、好ましくは、1~3時間である。不活性ガス中の酸素濃度は、ガスクロマトグラフィーまたは微量酸素分析計で測定して1000ppm以下、好ましくは、100ppm以下、特に好ましくは、50ppm以下である。焼成は回転炉、トンネル炉、管状炉、流動焼成炉等を用いて行うことができる。焼成は反復することができる。この焼成の前に大気雰囲気下または空気流通下、200~350℃で10分~5時間前焼成することができる。また、焼成の後に大気雰囲気下で200~400℃で5分~5時間後焼成することもできる。

【0021】このようにして製造された触媒の存在下、プロパンまたはイソブタンを気相接触アンモ酸化させて、不飽和ニトリルを製造することができる。プロパンまたはイソブタンとアンモニアの供給原料は必ずしも高純度である必要はなく、工業グレードのガスを使用でき

る。供給酸素源として空気、酸素を富化した空気、または純酸素を用いることができる。さらに、希釈ガスとしてヘリウム、アルゴン、炭酸ガス、水蒸気、窒素等を供給してもよい。

【0022】反応に供給するアンモニアのプロパンまたはイソブタンに対するモル比は0.1～1.5、好ましくは、0.2～1.2である。反応に供給する分子状酸素のプロパンまたはイソブタンに対するモル比は0.2～6、好ましくは、0.4～4である。反応圧力は0.1～10 atm、好ましくは、1～3 atmである。反応温度は350～600℃、好ましくは、380～470℃である。接触時間は0.1～30 sec・g/cc、好ましくは、0.5～10 sec・g/ccである。反応方式は、固定床、流動床、移動床等を採用できるが、流動床が好ましい。反応は単流方式でもリサイクル方式でも行うことができる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下に、本発明をプロパンのアンモ酸化反応の実施例で説明する。各例において、プロパン転化率、アクリロニトリル選択率、アクリロニトリル

収率はそれぞれ次の定義に従う。
プロパン転化率(%) = (反応したプロパンのモル数) / (供給したプロパンのモル数) × 100

アクリロニトリル選択率(%) = (生成したアクリロニトリルのモル数) / (反応したプロパンのモル数) × 100

アクリロニトリル収率(%) = (生成したアクリロニトリルのモル数) / (供給したプロパンのモル数) × 100

【0024】

【実施例1】(触媒調製) 30重量%のSiO₂に担持された、組成式がMo_{0.1}V_{0.33}Nb_{0.11}Te_{0.22}Sn_{0.03}O_nで表される触媒を次のようにして調製した。水720gに、ヘプタモリブデン酸アンモニウム[(NH₄)₆Mo₇O₂₄・4H₂O] 164.31g、メタバナジン酸アンモニウム[NH₄VO₃] 35.92gおよびテルル酸[H₆TeO₆] 47.02gを加え、攪拌下、60℃に加熱して溶解させて混合液(A)を得た。自動乳鉢上で予め1時間粉碎した酸化スズ(II) [SnO] 3.76gを水50gに添加し、30分激しく攪拌して、懸濁した混合液(B)を得た。水170gに、Nb₂O₅として71.0重量%を含有するニオブ酸19.16gとシュウ酸二水和物[H₂C₂O₄・2H₂O] 34.87gを加え、攪拌下、70℃に加熱して溶解させた後、30℃まで冷却して、透明なニオブ原料液を得た。このとき、シュウ酸/ニオブのモル比は2.7であった。混合液(A)に混合液(B)を添加し、85℃で1時間激しく攪拌しながら加熱した後、シリカ含有量30重量%のシリカゾルを307g添加し、攪拌して、30℃まで冷却した。続いてニオブ原料液を添加し、攪拌し

て原料調合液を得た。得られた原料調合液を遠心式噴霧乾燥器を用い、入口温度240℃と出口温度145℃の条件で乾燥して微小球状の乾燥粉体を得た。得られた乾燥粉体5gを内径20mmの石英管に充填し、350Ncc/min.の窒素ガス流通下、600℃で2時間焼成して触媒を得た。用いた窒素ガスの酸素濃度は微量酸素分析計(306WA型、テレダインアナリティカルインスルーメント社製)を用いて測定した結果、1ppmであった。触媒の組成と主要な製法因子(シュウ酸/ニオブのモル比、乾燥方法、焼成方法)を表1に記載した。

【0025】(プロパンのアンモ酸化反応試験) 得られた触媒をW=0.35g、内径4mmの固定床反応管に充填し、反応温度T=415℃に設定し、プロパン:アンモニア:酸素:ヘリウム=1:1.2:2.9:14.5のモル比の混合ガスを流量F=4.0Ncc/min.で流した。反応圧力Pは1atmであった。接触時間は2.1(=W/F×60×273/(273+T)×P) sec・g/ccであった。反応ガスの分析はオンラインクロマトグラフィーを用いて行った。得られた結果をプロパン転化率、アクリロニトリル選択率およびアクリロニトリル収率を指標として表1に示す。

(触媒強度試験) 微小圧縮試験機(MCTM-500型、島津製作所)を用い、粒子に荷重をかけ、粒子が破壊されるとき強度F(gf)と粒子径D(μm)から圧縮強度を測定した。40～50μmの粒子を用い、10点の平均値から③式によって圧縮強度を算出した。

圧縮強度(MPa) = 12490 × F/D² ③
結果を表2に示す。

【0026】

【比較例1】(触媒調製) 酸化スズ(II)を用いなかった以外は実施例1の触媒調製を反復して、30重量%のSiO₂に担持された、組成式がMo_{0.1}V_{0.33}Nb_{0.11}Te_{0.22}O_nで表される触媒を得た。触媒の組成と主要な製法因子を表1に記載した。

(プロパンのアンモ酸化反応試験) 得られた触媒についてプロパンのアンモ酸化反応を実施例1と同じ条件下に行った。得られた結果を表1に示す。

【0027】

【実施例2】(触媒調製) 30重量%のSiO₂に担持された、組成式がMo_{0.1}V_{0.33}Nb_{0.11}Te_{0.22}Sn_{0.05}O_nで表される触媒を次のようにして調製した。混合液(B)の調製において、酸化スズ(II) [SnO] 6.27gを用い、ニオブ原料液の調製において、シュウ酸二水和物[H₂C₂O₄・2H₂O] 32.26gを用いた以外は実施例1の触媒調製を反復した。このとき、ニオブ原料液のシュウ酸/ニオブのモル比は2.5であった。触媒の組成と主要な製法因子を表1に記載した。

(プロパンのアンモ酸化反応試験) 得られた触媒につい

てプロパンのアンモ酸化反応を実施例 1 と同じ条件下に行った。得られた結果を表 1 に示す。

【0028】

【比較例 2】（触媒調製）酸化スズ（I I）を用いなかった以外は実施例 2 の触媒調製を反復して、30 重量%の SiO_2 に担持された、組成式が $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.33}\text{Nb}_{0.11}\text{Te}_{0.22}\text{O}_n$ で表される触媒を得た。触媒の組成と主要な製法因子を表 1 に記載した。

（プロパンのアンモ酸化反応試験）得られた触媒についてプロパンのアンモ酸化反応を、実施例 2 と同じ条件下

【0029】

【実施例 3】（触媒調製）30 重量%の SiO_2 に担持された、組成式が $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.29}\text{Nb}_{0.11}\text{Te}_{0.21}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_n$ で表される触媒を次のようにして調製した。混合液（A）の調製において、メタバナジン酸アンモニウム $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 31.57 g、テルル酸 $[\text{H}_6\text{TeO}_6]$ 44.88 g を用いた以外は実施例 1 の触媒調製を反復した。触媒の組成と主要な製法因子を表 1 に記載した。

（プロパンのアンモ酸化反応試験）得られた触媒についてプロパンのアンモ酸化反応を実施例 1 と同じ条件下に行った。得られた結果を表 1 に示す。

【0030】

【比較例 3】（触媒調製）酸化スズ（I I）を用いなかった以外は実施例 3 の触媒調製を反復して、30 重量%の SiO_2 に担持された、組成式が $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.29}\text{Nb}_{0.11}\text{Te}_{0.21}\text{O}_n$ で表される触媒を得た。触媒の組成と主要な製法因子を表 1 に記載した。

（プロパンのアンモ酸化反応試験）得られた触媒についてプロパンのアンモ酸化反応を、流量 $F = 3.5 \text{ Ncc/min}$ で流し、接触時間は $2.4 \text{ sec} \cdot \text{g/cc}$ とした以外は実施例 3 と同じ条件下に行った。得られた結果を表 1 に示す。

【0031】

【実施例 4】（触媒調製）35 重量%の SiO_2 に担持された、組成式が $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.33}\text{Nb}_{0.11}\text{Te}_{0.22}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_n$ で表される触媒を次のようにして調製した。シリカゾル 386 g を用い、遠心式噴霧乾燥器を用いる代わりに、 140°C に加熱したテフロンコーティング鉄板上に噴霧して乾燥粉体を得た以外は、実施例 1 の触媒調製を反復した。触媒の組成と主要な製法因子を表 1 に記載した。

（プロパンのアンモ酸化反応試験）得られた触媒についてプロパンのアンモ酸化反応を、流量 $F = 3.5 \text{ Ncc/min}$ で流し、接触時間を $2.4 \text{ sec} \cdot \text{g/cc}$ とした以外は実施例 1 と同じ条件下に行った。得られた結果を表 1 に示す。

（触媒強度試験）得られた触媒について実施例 1 の触媒強度試験と同様に測定した。結果を表 2 に示す。

【0032】

【比較例 4】（触媒調製）酸化スズ（I I）を用いなかった以外は実施例 4 の触媒調製を反復して、35 重量%の SiO_2 に担持された、組成式が $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.33}\text{Nb}_{0.11}\text{Te}_{0.22}\text{O}_n$ で表される触媒を得た。触媒の組成と主要な製法因子を表 1 に記載した。

（プロパンのアンモ酸化反応試験）得られた触媒についてプロパンのアンモ酸化反応を実施例 4 と同じ条件下に行った。得られた結果を表 1 に示す。

【0033】

【実施例 5】（触媒調製）実施例 1 の触媒調製で得られた乾燥粉体 80 g を直径 1 インチのステンレス製管に充填し、 150 Ncc/min の窒素ガス流通下 600°C で 2 時間焼成して触媒を得た。触媒の組成と主要な製法因子を表 1 に記載した。

（プロパンのアンモ酸化反応試験）内径 2.5 mm のバイコールガラス流動床型反応管に得られた触媒 45 g を充填し、反応温度 420°C と反応圧力 1 atm の条件下に、プロパン：アンモニア：酸素：ヘリウム = 1：1.2：3：12 のモル比の混合ガスを 350 Ncc/min の流量で流した。接触時間は $3.0 \text{ sec} \cdot \text{g/cc}$ であった。反応ガスの分析はオンラインクロマトグラフィーを用いて行った。得られた結果を表 1 に示す。

（触媒強度試験）得られた触媒について実施例 1 の触媒強度試験と同様に測定した。結果を表 2 に示す。

【0034】

【比較例 5】（触媒調製）シリカゾル 80 g を用いた以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、10 重量%の SiO_2 に担持された、組成式が $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.33}\text{Nb}_{0.11}\text{Te}_{0.22}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_n$ で表現される触媒を得た。

（触媒強度試験）得られた触媒について実施例 1 の触媒強度試験と同様に測定した。結果を表 2 に示す。

【0035】

【比較例 6】（触媒調製）シリカゾルを用いなかった以外は実施例 1 の触媒調製を反復して、組成式が $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.33}\text{Nb}_{0.11}\text{Te}_{0.22}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_n$ で表現される触媒を得た。触媒の組成と主要な製法因子を表 3 に記載した。

（プロパンのアンモ酸化反応試験）得られた触媒についてプロパンのアンモ酸化反応を、流量 $F = 7.0 \text{ Ncc/min}$ で流し、接触時間を $1.2 \text{ sec} \cdot \text{g/cc}$ とした以外は実施例 1 と同じ条件下に行った。得られた結果を表 3 に示す。

（触媒強度試験）得られた触媒について実施例 1 の触媒強度試験と同様に測定した。結果を表 2 に示す。

【0036】

【比較例 7】（触媒調製）酸化スズ（I I）を用いなかった以外は比較例 6 の触媒調製を反復して、組成式が $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.33}\text{Nb}_{0.11}\text{Te}_{0.22}\text{O}_n$ で表現される触媒を得た。触媒の組成と主要な製法因子を表 3 に記載した。

（プロパンのアンモ酸化反応試験）得られた触媒について

てプロパンのアンモ酸化反応を比較例6と同じ条件に行った。得られた結果を表3に示す。

【0037】

【表1】

	触媒仕込組成式	触媒調製条件			アンモ酸化試験				
		ニオブ 酸の 濃度 (mol%)	乾燥 法 (*)	焼成 方法	反応条件(*)		反応試験結果		
					反応 方式	時間 (s)	プロパン 転化率 (%)	アクリロ ン転化率 (%)	アクリロ ン転化率 (%)
実施例 1	$\text{Mo}_0.1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ (30重量%)	2.7	SD	固定 床	固定 床	2.1	87.7	62.2	54.5
比較例 1	$\text{Mo}_0.1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ (30重量%)	2.7	SD	固定 床	固定 床	2.1	81.2	53.6	43.5
実施例 2	$\text{Mo}_0.1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ (30重量%)	2.5	SD	固定 床	固定 床	2.1	86.7	63.1	54.7
比較例 2	$\text{Mo}_0.1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ (30重量%)	2.5	SD	固定 床	固定 床	2.1	67.5	52.5	35.5
実施例 3	$\text{Mo}_0.1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ (30重量%)	2.7	SD	固定 床	固定 床	2.1	85.3	63.9	54.6
比較例 3	$\text{Mo}_0.1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ (30重量%)	2.7	SD	固定 床	固定 床	2.4	79.8	53.0	42.3
実施例 4	$\text{Mo}_0.1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ (35重量%)	2.7	SG	固定 床	固定 床	2.4	85.3	61.3	52.3
比較例 4	$\text{Mo}_0.1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ (35重量%)	2.7	SG	固定 床	固定 床	2.4	66.8	51.0	34.1
実施例 5	$\text{Mo}_0.1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ (30重量%)	2.7	SD	流動 床	流動 床	3.0	86.4	62.5	54.0

(*) 1) SD 遠心式噴霧乾燥機による乾燥 SG 鉄板状への噴霧による乾燥

(*) 2) 実施例1~4、比較例1~4、反応ガス組成 プロパン：アンモニア：酸素：ヘリウム=1：1.2：2.9：14.5
実施例5、反応ガス組成 プロパン：アンモニア：酸素：ヘリウム=1：1.2：3.0：12.0

【0038】

【0039】

【表2】

【表3】

	SiO ₂ 重量%	圧縮強度(MPa)
実施例1の触媒	30	51
実施例4の触媒	35	60
実施例5の触媒	30	53
比較例5の触媒	10	15
比較例6の触媒	0	5

30

	触媒仕込組成式	触媒調製条件			アンモ酸化試験				
		ニオブ 酸の 濃度 (mol%)	乾燥 法 (*)	焼成 方法	反応条件(*)		反応試験結果		
					反応 方式	時間 (s)	プロパン 転化率 (%)	アクリロ ン転化率 (%)	アクリロ ン転化率 (%)
比較例 6	$\text{Mo}_0.1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_x$	2.7	SD	固定 床	固定 床	1.2	89.9	62.6	56.3
比較例 7	$\text{Mo}_0.1\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{Te}_{0.2}\text{O}_x$	2.7	SD	固定 床	固定 床	1.2	90.1	62.1	55.9

(*) 1) SD 遠心式噴霧乾燥機による乾燥

(*) 2) 比較例6~7、反応ガス組成 プロパン：アンモニア：酸素：ヘリウム=1：1.2：2.9：14.5

【0040】

【発明の効果】本発明の触媒は、複雑な触媒製造工程を経ることなしに得られる触媒であり、大きい強度を有し

ながらも、プロパンまたはイソブタンの不飽和ニトリルへの収率が高い触媒である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷		識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
B O 1 J	23/652		B O 1 J 23/68	Z
	23/656		23/88	Z
	23/68		27/186	Z
	23/88		C O 7 C 253/24	
	27/186		255/08	
C O 7 C	253/24		C O 7 B 61/00	3 0 0
	255/08		B O 1 J 23/64	1 0 3 Z
// C O 7 B	61/00	3 0 0		1 0 4 Z

F ターム (参考) 4G069 AA01 AA03 BA02A BA02B
BB04A BB04B BC08A BC15A
BC16A BC17A BC18A BC21A
BC22A BC22B BC23A BC24A
BC24B BC25A BC32A BC35A
BC38A BC38B BC40A BC41A
BC42A BC43A BC44A BC50A
BC51A BC52A BC54A BC54B
BC55A BC56A BC58A BC59A
BC59B BC60A BC62A BC64A
BC66A BC67A BC68A BC70A
BC71A BC72A BC75A CB53
DA06 EA04X EA04Y FB30
FB63
4H006 AA02 AC54 BA05 BA06 BA07
BA08 BA09 BA10 BA11 BA12
BA13 BA14 BA16 BA19 BA20
BA21 BA23 BA24 BA25 BA26
BA27 BA30 BA31 BA35 BA55
BA75 BA81 BC13 BE14 BE30
4H039 CA70 CL50